

ABSTRACT ATTACHED

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juli 2001 (26.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/53083 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/36,
B29D 7/01, C08G 63/00, C08K 5/3492, 5/3472, C08J 5/18

Wolfgang [DE/DE]; Am Grossberg 35 A, 55130 Mainz
(DE). CRASS, Günther [DE/DE]; Bachstrasse 7, 65232
Tausenstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00203

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Januar 2001 (10.01.2001)

(74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Zounek, Industriepark
Kalle-Albert, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
100 02 175.1 20. Januar 2000 (20.01.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH
[DE/DE]; Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden
(DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MURSCHALL,
Ursula [DE/DE]; Im Bacchuswinkel 11, 55283 Nier-
stein (DE). KERN, Ulrich [DE/DE]; Wilhelm-von-Er-
langer-Strasse 23, 55218 Ingelheim (DE). DIETZ,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT, BIAXIALLY ORIENTED, UV-STABILIZED BARRIER FILM, PRODUCTION METHOD AND
UTILIZATION THEREOF

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE, BIAXIAL ORIENTIERTE, UV-STABILISIERTE BARRIEREFOLIE, VERFAHREN ZU
IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention concerns a transparent, biaxially oriented, UV-stabilized barrier film made of crystallizable thermo-
plastic material, whose thickness ranges from 10 to 500 μm . The film contains at least one UV stabilizer as light protective agent and
at least one barrier layer to reduce gas and aroma permeability. Said film is characterized by good stretchability and by very good
optical and mechanical properties. The invention further relates to a method for the production of said film and to the utilization
thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte, UV-stabilisierte Barrierefolie aus einem kris-
tallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm liegt. Die Folie enthält mindestens einen UV-Stabilisator als
Lichtschutzmittel, mindestens eine Sperr- oder Barrierschicht zur Verringerung der Gas- und Aromadurchlässigkeit und zeichnet
sich durch eine gute Verstretchbarkeit sowie durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft
ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

WO 01/53083 A1

Transparente, biaxial orientierte, UV-stabilisierte Barrierefolie, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte, UV-stabilisierte Barrierefolie aus einem kristallisierbaren Thermoplast, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm liegt. Die Folie enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, mindestens eine Sperr- oder Barrierschicht zur Verringerung der Gas- und Aromadurchlässigkeit und zeichnet sich durch eine gute Verstreckbarkeit sowie durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften aus. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung
10 dieser Folie und ihre Verwendung.

Transparente Folien aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke zwischen 10 und 500 μm sind hinreichend bekannt.

15 Diese Folien enthalten keinerlei UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel, so dass sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Außenanwendungen eignen. Bei Außenanwendungen zeigen diese Folien bereits nach kurzer Zeit eine Vergilbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften infolge eines photooxidativen Abbaus durch Sonnenlicht.

20 In der EP-A-0 620 245 sind Folien beschrieben, die hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität verbessert sind. Diese Folien enthalten Antioxidationsmittel, welche geeignet sind, in der Folie gebildete Radikale abzufangen und gebildetes Peroxid abzubauen. Ein Vorschlag, wie die UV-Stabilität solcher Folien verbessert werden könnte, ist dieser Schrift jedoch
25 nicht zu entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine transparente Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm bereitzustellen, die neben guter Verstreckbarkeit und guten mechanischen und optischen Eigenschaften vor allen Dingen eine hohe UV-Stabilität und
30 eine hohe und wirksame Sperrwirkung gegen den Durchtritt von Gas und Aroma aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine transparente, biaxial orientierte, UV-stabilisierte Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm , die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie
5 zusätzlich mindestens einen in dem Thermoplasten löslichen UV-Absorber enthält und mit mindestens einer Sperr- oder Barrierschicht gegen den Durchtritt von Gasen oder Aromen versehen ist und dass sie in Längs- und Querrichtung gestreckt ist.

Es ist somit gelungen, eine transparente Folie mit einer Dicke von 10 bis 500 μm
10 bereitzustellen, die neben einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften vor allem eine UV-Absorption und eine hohe UV-Stabilität, eine hohe Sperr- oder Barrierewirkung gegen Gase aufweist.

Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folie durch Sonnenlicht oder andere UV-
15 Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt wird, so dass sich die Folie für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignet. Insbesondere soll die Folie bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rißbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-
20 Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich hindurchtreten durchläßt. Die Folie besitzt somit eine Barriere gegen das kurzwellige, aggressive UV-Licht im Wellenlängenbereich von $\leq 380 \text{ nm}$. Dies bedeutet, dass die Folie die aggressiven kurzwelligen Strahlungen, die beispielsweise für die Fettoxidation bei Lebensmitteln verantwortlich sind, im Wellenlängenbereich $\leq 380 \text{ nm}$ komplett absorbiert.

25 Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission ($\geq 74 \%$), ein hoher Oberflächenglanz (≥ 120), eine extrem niedrige Trübung ($\leq 20 \%$) sowie ein niedriger Gelbwert ($\text{YID} \leq 10$).

Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ($E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$; $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD $> 100 \text{ N/mm}^2$; in TD $> 130 \text{ N/mm}^2$).

- 5 Eine gute Sperrwirkung gegen den Durchtritt von Gas und Aroma bedeutet, dass die Sauerstoffdurchlässigkeit bei $\leq 15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{bar})$ liegt.

Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, dass sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren lässt.

10

Die Folie gemäß der Erfindung enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten. Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplaste sind beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

15

Erfindungsgemäß versteht man unter einem kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

20

Die Folie gemäß der Erfindung ist im allgemeinen einschichtig, sie kann aber auch mehrschichtig sein. Außerdem kann sie mit verschiedenen Copolyestern oder Haftvermittlern beschichtet sein.

25

Wenigstens eine Oberflächenseite der erfindungsgemäßen Folie ist mit SiO_x , Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, PVDC (Polyvinylidendichlorid), EVOH (Ethylenvinylalkohol) oder PVOH (Polyvinylalkohol) beschichtet. Die Dicke dieser Beschichtung liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 8000 nm, vorzugsweise von 30 bis 4000 nm.

Eine geringe Sauerstoffdurchlässigkeit wird beispielsweise erreicht, wenn der Stöchiometriefaktor von SiO_x bei $x = 1,2$ bis $1,9$ liegt. Liegt x größer als $2,0$, verschlechtert sich die Sperrwirkung.

- 5 Die SiO_x -Beschichtung kann beispielsweise
- durch Elektronenstrahlverdampfung oder
 - durch konventionelle Verdampfung im Hochvakuum, wie bei einer herkömmlichen Metallisierung
- erfolgen.

10

Bei der Elektronenstrahlverdampfung wird Siliciumdioxid (SiO_2), das als Granulat oder in Stückform vorliegt, mittels gelenktem Elektronenstrahl zur Rotglut gebracht und verdampft, was aufgrund der hohen Energie der Strahlen in sehr kurzer Zeit geschieht.

- 15 Bei der konventionellen Bedampfung im Hochvakuum wird das SiO_2 in einer Schmelzwanne auf hohe Temperatur gebracht. Die Temperatur liegt bei etwa 1400°C . Bei beiden Methoden sublimiert das SiO_2 und kondensiert auf der Folienoberfläche – je nach O_2 -Gehalt der Atmosphäre – als SiO_x .

- 20 Durch das Bedampfen der Thermoplastoberfläche mit SiO_x erhält man eine transparente Schicht, deren Haftung auf der polaren Polyesteroberfläche gut ist. In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Polyesteroberfläche vor dem Bedampfen coronabehandelt sein.

- 25 Es zeigt sich, dass durch die Beschichtung bereits ohne dass die SiO_x -Schicht geschützt ist eine deutliche Verringerung der Sauerstoffdurchlässigkeit eingetreten ist.

Es zeigt sich weiter, dass die SiO_x -Schicht im Verbund, d. h. wenn sie durch eine zweite transparente Folie abgedeckt ist, eine nochmals um einen Faktor 5 bis 10 verringerte Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist.

Anstelle von SiO_x kann die Folie gemäß der Erfindung auch mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, PVDC, EVOH oder PVOH beschichtet sein.

5 Die Sperrschicht dient als Gas-, insbesondere Sauerstoff-, oder Aroma-Barriere und besitzt eine Sauerstoffdurchlässigkeit von $\leq 15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{bar})$.

Da es sich bei der Barrierschicht nach der gerade beschriebenen Ausführungsform der Erfindung um eine Schicht aus im wesentlichen Siliciumdioxid handelt, ist die erfindungsgemäße Folie ohne weiteres rezyklierbar. Siliziumdioxid wird nämlich bei der Herstellung
10 von Polyesterfolien häufig als Antiblockmittel eingesetzt, daher liegt ein sortenreiner Rohstoffverbund vor.

Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d.h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, leitet bei Thermoplasten in aller Regel Abbauvorgänge ein,
15 als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild infolge von Farbänderung bzw. Vergilbung nachteilig verändert, sondern auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Die Inhibierung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und
20 wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.

Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beträchtlich zu und ist
25 unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt zwischen 280 und 300 nm.

In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettenspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet. Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die

mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photolyse der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Erwägung gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

5 Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in α -Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten sowie zu damit verbundenen Kettenspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

10 UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber als Lichtschutzmittel sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise einen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen. Für transparente, matte Folien sind nur organische und
15 metallorganische Verbindungen geeignet, die dem zu stabilisierenden Thermoplasten keine oder nur eine extrem geringe Farbe oder Farbänderung verleihen, d. h. die in dem Thermoplasten löslich sind.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind
20 UV-Stabilisatoren, die mindestens 70 %, vorzugsweise 80 %, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichtes im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300 °C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind beispielsweise
25 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole und die Triazine bevorzugt sind.

Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, wobei die Konzentration des UV-Stabilisators vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt. Der UV-

5 Stabilisator kann zweckmäßigerweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert werden.

Es ist völlig überraschend, daß der Einsatz der obengenannten UV-Stabilisatoren in Folien zu dem gewünschten Ergebnis führt. Wenn versucht wird, eine gewisse UV-Stabilität über

10 ein Antioxidanz zu erreichen, wird die Folie nach Bewitterung schnell gelb.

Werden handelsübliche UV-Stabilisatoren eingesetzt, die das UV-Licht absorbieren und im allgemeinen somit Schutz bieten, wird aber festgestellt, daß

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei

15 Temperaturen zwischen 200°C und 240°C zersetzt oder ausgast ,

- große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) UV-Stabilisator eingearbeitet werden müssen, damit das UV-Licht absorbiert wird und die Folie nicht geschädigt wird.

Bei diesen hohen Konzentrationen weist die Folie schon nach der Herstellung ein gelbes Erscheinungsbild auf, bei Gelbwertunterschieden (YID) um die 25. Desweiteren werden

20 die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflußt. Beim Verstrecken treten ungewöhnliche Probleme auf wie

- Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d.h. E-Modul zu niedrig
- Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt

25 - Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften (schlechte Trübung, Klebedefekte, inhomogene Oberfläche) führt

- Ablagerungen in Streck- oder Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des

erfindungsgemäß eingesetzten UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wird. Sehr überraschend ist, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

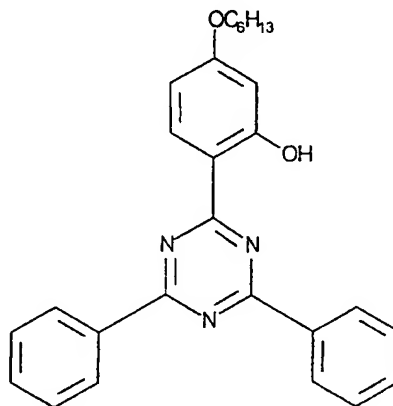
- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht stabilisierten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert;
- 5 - keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen einstellen, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine ausgezeichnete Planlage hat;
- sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu
- 10 Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

Damit ist die Folie gemäß der Erfindung auch wirtschaftlich rentabel.

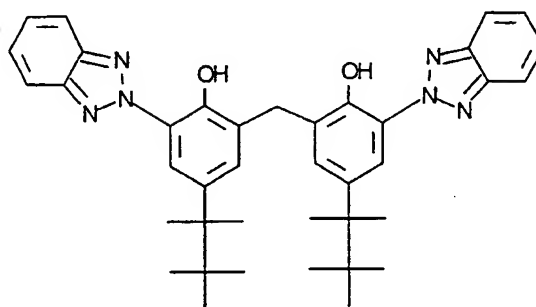
Außerdem war es sehr überraschend, dass die Folie das aggressive, kurzwellige Licht im Wellenlängenbereich bis 380 nm, vorzugsweise bis 360 nm absorbiert, d.h. nicht durchtreten lässt.

Desweiteren ist sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol der Formel



oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol der Formel



In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an kristallisierbarem Polyethylenterephthalat, liegt.

Wenigstens eine Oberfläche ist mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, EVOH, PVOH, PVDC oder SiO_x bedampft, wobei SiO_x bevorzugt ist, und wobei x im Bereich von 1,2 bis 1,9 liegt.

Der Oberflächenglanz der unbedampften Oberfläche, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel = 20°), ist größer als 80, vorzugsweise größer als 100, die Lichttransmission L^* , gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 74 %, vorzugsweise mehr als 76 % und die Trübung der Folie, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 20 %, vorzugsweise weniger als 15 %, welches für die erzielte UV-Stabilität in Kombination mit der Barrierschicht und der Siegelschicht überraschend gut ist.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Thermoplasten, gemessen in Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 600 und 1000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

Die erfindungsgemäße Folie kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein.

5 In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestens einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger ABA- oder ABC-Aufbau bevorzugt ist. In der mehrschichtigen Ausführungsform ist der UV-Stabilisator vorzugsweise in der bzw. den Deckschichten enthalten. Jedoch kann nach Bedarf auch die Kernschicht mit UV-Stabilisatoren ausgerüstet sein.

10 Die Konzentration des oder der Stabilisatoren bezieht sich hier auf das Gewicht der Thermoplasten in der mit UV-Stabilisator (en) ausgerüsteten Schicht.

15 Ganz überraschend haben Bewitterungsversuche nach der Testspezifikation ISO 4892 mit dem Atlas CI65 Weather Ometer gezeigt, dass es im Falle einer dreischichtigen Grundfolie durchaus ausreichend ist, die 0,5 bis 2 µm dicken Deckschichten mit UV-Stabilisatoren auszurüsten, um eine verbesserte UV-Stabilität zu erreichen.

20 Dadurch werden die mit einer bekannten Koextrusionstechnologie hergestellten UV-stabilisierten, mehrschichtigen Folien im Vergleich zu den komplett UV-stabilisierten Monofolien wirtschaftlich interessant, da deutlich weniger UV-Stabilisator zu einer vergleichbaren UV-Stabilität benötigt werden.

25 Die Thermoplastfolie kann auch mindestens einseitig mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein. Vorzugsweise ist die Oberfläche mit einem Copolyester oder einem Haftvermittler versehen, auf die die Heißsiegelschicht aufgebracht wird.

Bewitterungstests haben ergeben, dass die Folien gemäß der Erfindung selbst bei Bewitterungstests nach hochgerechnet 5 bis 7 Jahren Außenanwendung im allgemeinen keine Vergilbung, keine Versprödung, kein Glanzverlust der Oberfläche, keine Rißbildung

an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen.

5 Bei der Herstellung der Folie wurde festgestellt, dass sich die UV-stabilisierte Folie hervorragend in Längs- und in Querrichtung ohne Abrisse orientieren lässt. Desweiteren wurden keinerlei Ausgasungen des UV-Stabilisators im Produktionsprozess gefunden, was erfindungswesentlich ist, da die meisten UV-Stabilisatoren bei Extrusionstemperaturen über 260 °C störende, unangenehme Ausgasungen zeigen und damit untauglich sind.

10 Desweiteren ist die Barrierefolie gemäß der Erfindung ohne Umweltbelastung problemlos recyklierbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Artikel eignet.

15 Da die Folie neben der besonders geringen Sauerstoffdurchlässigkeit auch das kurzwellige UV-Licht im Wellenbereich von 260 nm bis 380 nm, insbesondere bis 360 nm absorbiert, bietet die Folie auch eine Barriere gegen das aggressive kurzwellige Licht, das z. B. die gefürchtete Fettoxydation bei Lebensmitteln verursacht. Folglich eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend als Verpackungsfolie für empfindliche Güter auf Verpackungsmaschinen im vertikalen und horizontalen Bereich (vFFs und hFFs-
20 Maschinen).

Desweiteren kann die Folie auch als Verbundfolie eingesetzt werden, wobei der Verbund aus der Folie gemäß der Erfindung, d.h. mit der Barriere-Beschichtung, und einer zweiten Folie besteht. Diese zweite Folie kann ebenfalls eine UV-stabile Thermoplastfolie oder eine
25 Standardthermoplastfolie oder eine Polyolefinfolie sein. Diese zweite Folie wird bevorzugt auf die Barriere-seite der Folie gemäß der Erfindung aufgebracht.

Die zweite Folie kann einschichtig oder mehrschichtig und kann wie die erste UV-stabile Folie durch Verstrecken orientiert worden sein und kann mindestens eine Siegelschicht

haben. Der zweite Film kann mit oder ohne Klebstoff mit der ersten Barrierefolie gemäß der Erfindung verbunden sein.

Die Dicke dieser zweiten Folie liegt im allgemeinen zwischen 10 und 100 µm.

5

Die Folien, insbesondere die Verbundfolien, erhält man im allgemeinen durch Aufeinanderlaminieren oder Kaschieren der eingesetzten Folien mit oder ohne dazwischenliegender Klebstoffschicht, indem man diese zwischen auf 30 bis 90 °C temperierten Walzen durchleitet.

10

Es ist aber beispielsweise auch möglich, die Beschichtung (en) durch In-line-Beschichtung (Schmelzextrusion auf eine bestehende Schicht) aufzubringen.

15

Bei Verwendung von Klebstoffen werden diese auf eine Folienoberfläche nach bekannten Verfahren aufgebracht, insbesondere durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen haben hierbei gewöhnlich eine Klebstoffkonzentration von 5,0 bis 40,0 Gew.-%, um auf dem Film eine Klebstoffmenge von 1,0 bis 10,0 g/m² zu ergeben.

20

Als besonders zweckmäßig haben sich Klebstoffe erwiesen, die aus thermoplastischen Harzen, wie Celluloseestern und -ethern, Alky- und Acrylestern, Polyimiden, Polyurethanen oder Polyestern, oder aus hitzehärtbaren Harzen, wie Epoxidharzen, Harnstoff/Formaldehyd-, Phenyl/Formaldehyd- oder Melamin/- Formaldehyd-Harzen, oder aus synthetischen Kautschuken bestehen.

25

Als Lösungsmittel für den Klebstoff eignen sich z.B. Kohlenwasserstoffe, wie Ligroin und Toluol, Ester, wie Ethylacetat, oder Ketone, wie Aceton und Methylethylketon.

Die Herstellung der Folie gemäß der Erfindung kann beispielsweise nach bekannten

Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen. Hierbei wird erst die Thermoplastfolie hergestellt, dann verstreckt und die Oberflächen mit der Barrierschicht versehen.

- 5 Erfindungsgemäß kann das Lichtschutzmittel bereits beim Thermoplast-Rohstoffhersteller zudosiert werden oder bei der Folienherstellung in den Extruder dosiert werden.

Bevorzugt ist die Zugabe des Lichtschutzmittels über die Masterbatchtechnologie. Hierbei wird der Zusatz zunächst in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial
10 kommen der Thermoplast selbst, z.B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage. Nach der Zudosierung zu dem Thermoplasten für die Folienherstellung schmelzen die Bestandteile des Masterbatches während der Extrusion und werden so in dem Thermoplasten gelöst.

- 15 Die Konzentration des UV-Absorbers neben dem Thermoplast im Masterbatch beträgt 2,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 30,0 Gew.-%, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.

Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht
20 des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.

Die Folien können nach bekannten Verfahren aus einem Thermoplastrohstoff mit
25 gegebenenfalls weiteren Rohstoffen und dem UV-Stabilisator und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10,0 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls koextrudierte Folien mit gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso

können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Thermoplastfolie wird das aufgeschmolzene Material durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen bei $T_g + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $T_g + 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_g = Glastemperatur), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5, und das der gegebenenfalls durchgeführten zweiten Längsstreckung bei 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann gegebenenfalls gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 180 bis 260 $^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei 220 bis 250 $^{\circ}\text{C}$. Anschließend wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt.

Eine Oberflächenschicht wird mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, EVOH, PVOH oder PVDC beschichtet, wobei die Dicke der Beschichtung zwischen 0,5 und 8,0 μm liegt oder wird auf einer Elektronenstrahlanlage mit SiO_x bedampft, wobei x zwischen 1,2 und 1,9 liegt. Die SiO_x -Schicht hat eine Dicke im Bereich von 10 nm bis 200 nm. Auf die andere Oberflächenseite wird eine 10 μm bis 100 μm dicke LDPE-Folie, die gegebenenfalls mit 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Lichtschutzmittel ausgerüstet ist und die weiteren üblichen Additive enthält, kaschiert.

Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die Folie gemäß der Erfindung hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungs-

sektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Thermoanwendungen jeder Art, als Verpackungsfolie für empfindliche Produkte.

5 Aufgrund der guten UV-Stabilität eignet sich die Folie ebenfalls für Außenanwendungen, z. B. für Gewächshäuser, im Werbesektor, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erfolgt die Messung der einzelnen Eigenschaften gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren.

10 **Meßmethoden**

Oberflächenglanz

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen.

Lichttransmission

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

20 Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Trübung

25 Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner als 2,5° ermittelt.

Die Trübung wird mit dem Meßgerät "Hazegard plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

Oberflächendefekte

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

Mechanische Eigenschaften

- 5 Der E-Modul, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

SV (DCE), IV (DCE)

- 10 Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität (SV)

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,118$$

15 **Bewitterung, UV-Stabilität**

Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft

	Testgerät	:	Atlas Ci 65 Weather Ometer
	Testbedingungen	:	ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung
20	Bestrahlungszeit	:	1000 Stunden (pro Seite)
	Bestrahlung	:	0,5 W/m ² , 340 nm
	Temperatur	:	63 °C
	Relative Luftfeuchte	:	50 %
	Xenonlampe	:	innerer und äußerer Filter aus Borosilikat
25	Bestrahlungszyklen	:	102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben, dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

Sauerstoffbarriere

Die Sauerstoffdurchlässigkeit wird nach DIN 53380 gemessen.

Gelbwert:

- 5 Der Gelbwert G (YID) ist die Abweichung von der Farblosigkeit in Richtung "Gelb" und wird gemäß DIN 6167 gemessen. Gelbwerte von < 5 sind visuell nicht sichtbar.

Beispiele

- 10 Bei nachstehenden Beispielen und dem Vergleichsbeispiel handelt es sich jeweils um transparente Folien unterschiedlicher Dicke, die auf der beschriebenen Extrusionsstraße hergestellt werden.

- 15 Alle Folien wurden nach der Testspezifikation ISO 4892 1000 Stunden mit dem Atlas Ci 65 Weather Ometer der Fa. Atlas bewittert und anschließend bezüglich der Verfärbung, der Oberflächendefekte, der Trübung und des Glanzes geprüft.

Beispiel 1

- 20 Es wird eine 50 µm dicke, transparente Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat 0,3 Gew.-% Sylobloc und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (®Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy) enthält.

Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149 °C und ist bis ca. 330 °C thermisch stabil.

- 25 Zwecks homogener Verteilung werden 0,3 Gew.-% Sylobloc und 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Folie hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von

0,658 dl/g entspricht.

Eine Oberflächenschicht wird auf einer Elektronenstrahlanlage der Fa. Leybold mit SiO_x bedampft, wobei die SiO_x -Schicht ($x = 1,6$) eine Dicke von 50 nm hat.

5

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird eine transparente Folie hergestellt, wobei der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)-oxyphenol (Tinuvin 1577) in Form eines Masterbatches zudosiert wird. Das Masterbatch setzt sich aus 5 Gew.-% Tinuvin 1577 als
10 Wirkstoffkomponente und 95 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 zusammen.

Vor der Extrusion werden 90 Gew.-% des Polyethylenterephthalats aus Beispiel 1 mit 10 Gew.-% des Masterbatches 5 Stunden bei 170°C getrocknet. Die Extrusion die
15 Folienherstellung und die SiO_x -Beschichtung erfolgen analog zu Beispiel 1.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 wird eine transparente 350 µm dicke UV-stabilisierte PET-Folie hergestellt. Die eine Oberflächenseite wird analog Beispiel 1 mit SiO_x beschichtet.

20

Beispiel 4

Mit der Koextrusionstechnologie wird eine 50 m dicke mehrschichtige PET-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht B ist 48 m dick und die beiden Deckschichten, welche die
25 Kernschicht überziehen, sind jeweils 1 m dick.

Das für die Kernschicht B eingesetzte Polyethylenterephthalat ist identisch mit dem aus Beispiel 2, enthält aber kein Sylobloc. Das Polyethylenterephthalat der Deckschichten A ist identisch mit dem Polyethylenterephthalat aus Beispiel 2, d. h. der Deckschichtrohstoff

ist mit 0,3 Gew.-% Sylobloc ausgerüstet.

5 Analog Beispiel 2 wird das 5 Gew.-%ige Tinuvin 1577 Masterbatch eingesetzt, wobei aber lediglich den 1 µm dicken Deckschichten 20 Gew.-% des Masterbatches über die Masterbatchtechnologie zudosiert werden.

Eine Deckschicht A wird analog Beispiel 1 mit SiO_x beschichtet.

10 Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 absorbieren das UV-Licht im Wellenlängenbereich bis 390 nm, d. h. sie lassen die Strahlung erst ab 390 nm durch und zeigen eine Sauerstoffbarriere von < 5 cm³/(m² · 24h · bar) bei 23 °C.

15 Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 werden auf der nicht beschichteten Seite 1000 Stunden mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer bewittert. Die Folien zeigen eine hervorragende UV-Beständigkeit. Die Folien weisen keine Risse oder Versprödungserscheinungen auf. Der Gelbwert der Folie ändert sich nicht.

20 Die Folien aus den Beispielen 1 bis 4 werden auf der mit SiO_x-beschichteten Seite 1000 Stunden mit dem Atlas CI 65 Weather Ometer bewittert. Die Folien weisen keine Risse oder Versprödungserscheinungen auf. Der Gelbwert der Folie ändert sich nicht.

Vergleichsbeispiel 1

25 Analog Beispiel 1 wird eine 50 µm dicke PET-Monofolie hergestellt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 enthält die Folie keinen UV-Stabilisator und keine Sperrschicht.

Die Folie lässt die UV-Strahlung ab 280 nm durch. Nach 1000 Stunden Bewitterung einer Seite mit Atlas CI 65 Weather Ometer weist die Folie an dieser Oberfläche Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil - insbesondere die

mechanischen Eigenschaften - kann daher nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigt die Folie eine visuell sichtbare Gelbfärbung. Die Sauerstoffbarriere der Folie liegt bei $>15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{bar})$ bei 23°C .

- 5 Die Folie ist zur Verpackung von empfindlichen Packgütern, die vor dem aggressiven, kurzwelligen Licht geschützt sein müssen und die eine Sauerstoffbarriere benötigen, völlig ungeeignet.
-

5

Patentansprüche

1. Transparente, biaxial orientierte, UV-stabilisierte Folie mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 500 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen im Thermoplasten löslichen UV-Absorber enthält und mit mindestens einer Sperr- oder Barrierschicht gegen Gase versehen und in Längs- und Querrichtung verstreckt ist.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierte Thermoplast ein Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat oder Mischungen daraus, bevorzugt Polyethylenterephthalat, ist.
3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des UV-Absorbers im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des kristallisierbaren Thermoplasten, liegt.
4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als UV-Absorber 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoesäureester, sterisch gehinderte Amine und/ oder Triazine, vorzugsweise 2-Hydroxybenzotriazole und Triazine und insbesondere 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxy-phenol oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol enthält.

- 22 -

5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht aufgebaut ist auf Basis von SiO_x , eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren, Polyvinylalkohol oder Polyvinylidendichlorid, vorzugsweise von SiO_x , wobei $x = 1,2$ bis $1,9$ ist oder einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 15 - 60 Mol-% und einem Verseifungsgrad von mindestens 90 Mol-%, vorzugsweise größer als 96 Mol-%, insbesondere größer als 99 Mol-%.
5
6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerat eingesetzt wird.
10
7. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, biaxial orientierten, UV-stabilisierten Barrierefolie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 10 bis 500 μm liegt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Thermoplast mit mindestens einem UV-Absorber versetzt wird, anschließend nach einem Extrusionsverfahren zu einem Schmelzefilm geformt, über eine Abzugswalze abgezogen und als amorphe Vorfolie verfestigt, dann in Längs- und Querrichtung gestreckt, thermofixiert und mit einer Barrierschicht versehen wird.
15
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber beim Thermoplast-Rohstoffhersteller oder bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert wird, wobei die Zugabe über die Masterbatchtechnologie bevorzugt ist.
20
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Materbatch neben dem Thermoplast 2,0 bis 50,0 Gew.-%, vorzugsweise 5,0 bis 30,0 Gew.-% UV-Absorber enthält, wobei die Summe der Bestandteile stets 100 Gew.-% beträgt.
25
10. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 für die Anwendung im Innen- und/oder im Außenbereich.

- 23 -

11. Verwendung nach Anspruch 10 im Innenbereich für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Thermoanwendungen jeder Art, als Verpackungsfolie für empfindliche und werbewirksame Produkte und im Außenbereich für Gewächshäuser, im Werbesektor, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen im Bausektor und Lichtwerbeprofile.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/00203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B27/36 B29D7/01 C08G63/00 C08K5/3492 C08K5/3472
C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B29D C08G C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 952 176 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 27 October 1999 (1999-10-27) claim 12 page 2, paragraph 3 page 3, line 54 - page 4, line 4 page 4, line 38 - line 46 page 5, line 25 - line 26 page 7, line 25 - line 35 page 8, paragraph 1 page 6, line 47 - line 49 page 6, line 50 - page 7, line 38 --- -/--</p>	1,2,5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2001

Date of mailing of the international search report

06/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00203

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 5 990 248 A (HASEGAWA KAYO ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) claim 7 column 1, paragraph 2 column 3, paragraph 1 column 5, line 37 - line 46 column 7, line 47 - line 52 column 9, line 11 column 9, line 32 - line 42 column 10, paragraph 1 - paragraph 4 examples A-58 tables A9,,A18</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-3,5-11
X	<p>WO 98 06575 A (ICI PLC ;LOVATT ALLAN (GB); RUTTER PHILIP MARK (GB)) 19 February 1998 (1998-02-19) page 1, paragraphs 1,3,4 page 2, line 31 - line 34 page 3, paragraph 2 - paragraph 5 page 4, paragraphs 1,2 page 4, line 29 - line 31 page 5, line 9 page 6, paragraph 1 page 6, line 10 page 6, paragraph 3 page 7, line 4 - line 5 example 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-5,7,8, 10,11
A	<p>R.Gächter, H.Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München, Wien, 3.Ausgabe, S.269, 1990. XP002166610 page 269, paragraphs 1,2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-11
Y	<p>DATABASE WPI Week 9340 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-317600 XP002166611 & JP 05 230238 A (TOYOCO KK), 7 September 1993 (1993-09-07) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0952176 A	27-10-1999	DE 19817841 A JP 11320789 A	28-10-1999 24-11-1999
US 5990248 A	23-11-1999	EP 0656389 A WO 9429374 A US 5858490 A	07-06-1995 22-12-1994 12-01-1999
WO 9806575 A	19-02-1998	AU 3856297 A EP 0920381 A JP 2000516161 T	06-03-1998 09-06-1999 05-12-2000
JP 05230238 A	07-09-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B27/36 B29D7/01 C08G63/00 C08K5/3492 C08K5/3472
C08J5/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B B29D C08G C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 0 952 176 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH) 27. Oktober 1999 (1999-10-27)</p> <p>Anspruch 12</p> <p>Seite 2, Absatz 3</p> <p>Seite 3, Zeile 54 -Seite 4, Zeile 4</p> <p>Seite 4, Zeile 38 - Zeile 46</p> <p>Seite 5, Zeile 25 - Zeile 26</p> <p>Seite 7, Zeile 25 - Zeile 35</p> <p>Seite 8, Absatz 1</p> <p>Seite 6, Zeile 47 - Zeile 49</p> <p>Seite 6, Zeile 50 -Seite 7, Zeile 38</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1,2,5-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>US 5 990 248 A (HASEGAWA KAYO ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) Anspruch 7 Spalte 1, Absatz 2 Spalte 3, Absatz 1 Spalte 5, Zeile 37 - Zeile 46 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 52 Spalte 9, Zeile 11 Spalte 9, Zeile 32 - Zeile 42 Spalte 10, Absatz 1 - Absatz 4 Beispiele A-58 Tabellen A9,,A18</p> <p>---</p>	1-3,5-11
X	<p>WO 98 06575 A (ICI PLC ;LOVATT ALLAN (GB); RUTTER PHILIP MARK (GB)) 19. Februar 1998 (1998-02-19) Seite 1, Absätze 1,3,4 Seite 2, Zeile 31 - Zeile 34 Seite 3, Absatz 2 - Absatz 5 Seite 4, Absätze 1,2 Seite 4, Zeile 29 - Zeile 31 Seite 5, Zeile 9 Seite 6, Absatz 1 Seite 6, Zeile 10 Seite 6, Absatz 3 Seite 7, Zeile 4 - Zeile 5 Beispiel 1</p> <p>---</p>	1-5,7,8, 10,11
A	<p>R.Gächter, H.Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München, Wien, 3.Ausgabe, S.269, 1990. XP002166610 Seite 269, Absätze 1,2</p> <p>---</p>	1-11
Y	<p>DATABASE WPI Week 9340 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1993-317600 XP002166611 & JP 05 230238 A (TOYOCO KK), 7. September 1993 (1993-09-07) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1,2,5-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0952176 A	27-10-1999	DE 19817841 A JP 11320789 A	28-10-1999 24-11-1999
US 5990248 A	23-11-1999	EP 0656389 A WO 9429374 A US 5858490 A	07-06-1995 22-12-1994 12-01-1999
WO 9806575 A	19-02-1998	AU 3856297 A EP 0920381 A JP 2000516161 T	06-03-1998 09-06-1999 05-12-2000
JP 05230238 A	07-09-1993	KEINE	

Clear, biaxially oriented film, used for interior and exterior purposes, e.g. cladding, advertising, display and lighting, based on crystallizable thermoplastics, contains soluble ultraviolet absorber and gas barrier layer

Patent Number: ☐ DE10002175

Publication date: 2001-07-26

Inventor(s): KERN ULRICH (DE); CRASS GUENTHER (DE); DIETZ WOLFGANG (DE);
MURSCHALL URSULA (DE)

Applicant(s): MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH (DE)

Requested Patent: JP2003529461T

Application

Number: DE20001002175 20000120

Priority Number(s): DE20001002175 20000120

IPC Classification: B32B27/36; C08J5/18; C08L67/02; C09D5/32; C08K5/3492; B29D7/01; B29C55/12;
B29B7/88

EC Classification: B29C55/02B, B29C55/12, B32B27/18, B32B27/36, C08J5/18

Equivalents: ☐ WO0153083

Abstract

Clear, biaxially oriented film with a thickness of 10-500 μm , which is based on a crystallizable thermoplastics material (I), also contains ultraviolet (UV) absorber(s) soluble in (I), has gas barrier layer(s) and is drawn in the machine and transverse directions. An Independent claim is also included for the production of this film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)